

**Herstellung von farblosen, transparent oder gedeckt eingefärbten
PLEXIGLAS®-Blöcken aus restinitiatorfreiem Präpolymerisat durch
thermische Polymerisation**

Gebiet der Technik

Die Erfindung betrifft ein neues Guss-Polymerisationsverfahren, mit dem es möglich ist, Polymethacrylat-Blöcke mit einer Dicke bis zu 200 mm und dicker herzustellen.

Stand der Technik

US-PS 1,942,531 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid oder Styrol im Rohrreaktor. Die Polymerisation wird in Gegenwart von ca. 1 % Terpen-ähnlichen Substanzen durchgeführt.

DE 0 632 951 (Dr. Otto Röhm) offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Acrylsäureestern in Gegenwart von Verbindungen aus der Terpenreihe (bis ca. 1 %) zu blasenfreien Produkten.

Mit dem Verfahren lässt sich nicht splitterndes Glas durch Polymerisation einer Monomermischung zwischen Glasscheiben herstellen.

Munzer et al. (Angewandte Makromolekulare Chemie 11 (1970) S. 27 – 40) beschreiben den Einfluss von carbozyklischen Sechsringverbindungen mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen auf die Unterdrückung des Trommsdorff-Effekts.

Terpinolen copolymerisiert mit MMA und führt so zu der Vermeidung des Trommsdorff-Effekts.

DE 29 41 959 offenbart ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Methacrylsäuremethylester, indem man zuerst ein Präpolimerisat herstellt und dann den Initiator im Präpolimerisat mit Hilfe eines Polymerisationsinhibitors z. B. Thioether zerstört. Mit Hilfe des Sirups werden Platten bis 20 mm Dicke hergestellt.

Platten aus PLEXIGLAS® sind bekannt und werden von der Röhm GmbH & Co. KG in den Handel gebracht. Die Dicken der Platten liegen zwischen 1 mm und 20 mm.

Sind für besondere Anwendungen, z. B. Aquarienbau, dickere Platten erforderlich, so müssen diese dickeren Platten durch Verkleben dünnerer Platten hergestellt werden. Dies stellt einen nicht unerheblichen Aufwand dar. Dickere Platten lassen sich aufgrund der thermischen Probleme bei der Polymerisation nur sehr schwer herstellen. Die Wärmeabfuhr erfordert lange Polymerisationszeiten.

Aber auch die Herstellung von Platten aus PLEXIGLAS® mit bisher handelsüblichen Dicken ist mit Nachteilen behaftet. Die thermische Polymerisation in einer Kombination aus Wasserbad und Luftpolymerisationsschrank ist aufwendig. Die notwendige Reaktionszeit ist extrem lang. Bei 100 mm dicken Blöcken werden 30 Tage bei 27° C benötigt.

Aufgabe

Es bestand also die Aufgabe, ein Polymerisationsverfahren zu entwickeln und Rezepturen zu finden, die es erlauben, Blöcke aus PLEXIGLAS® mit einer Dicke zwischen 30 und ca. 500 mm nach einem wirtschaftlichen Verfahren herzustellen. Die Länge und Breite der Blöcke beträgt ca. 6.000 mm (Länge) und ca. 3.000 mm (Breite).

Lösung

Es wurde nun gefunden, dass durch Einsatz eines restinitiatorfreien Sirup aus teilweise polymerisiertem Methylmethacrylat folgender Zusammensetzung

- a) 10 bis 40 Masse-% Methylmethacrylat
- b) 0,0 bis 1,0 Masse-% eines Vernetzers
- c) 0,001 bis 0,1 Masse-%, weiterer mit den Verbindungen a) - b) copolymerisierbarer Verbindung (carbocyclische Verbindung)
- d) die üblichen Trennmittel in 0,01 bis 1 Masse-%
- e) 90 – 60 Masse-% eines Sirups
- f) Peroxidicarbonate als Initiator zur Sirupherstellung

sich im thermischen Polymerisationsverfahren dicke Blöcke (ein dicker Block ist ein Block mit mehr als 29 mm Dicke) in bisher nicht bekannten Qualitäten, Ausbeuten und Polymerisationszeiten herstellen ließen.

Als Vernetzer kommen folgende Verbindungen in Frage: Glycoldimethacrylat, Allylmethacrylat, TAC (Triallylcyanurat).

Als copolymerisierbare Verbindungen kommen Terpene und dimeres α -Methylstyrol in Frage.

Der eingesetzte Sirup muss initiatorfrei sein. Unter initiatorfrei wird verstanden, dass die zur Herstellung des Sirups eingesetzten Initiatoren nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrads thermisch ($> 90^\circ \text{C}$) zerstört werden, so dass sie nicht mehr in der Lage sind, eine Polymerisation zu starten.

Als Initiator werden Peroxidicarbonate verwendet, vorzugsweise Bis(4-tert-Butylcyclohexyl)peroxidicarbonat.

Der vorpolymerisierte Sirup besteht aus einem MMA-Polymer, gelöst in Monomer und wird in seiner Viskosität so eingestellt, dass er in den üblichen Anlagen gehandhabt werden kann, beispielsweise auf 1.200 mPa·s bis 50 mPa·s.

Ferner enthält die erfindungsgemäße Mischung die Polymerisation regelnde carbozyklische Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung, beispielsweise Terpene z. B. γ -Terpinen oder dimere Styrolverbindungen, wie dimeres α -Methylstyrol.

Die Menge an carbozyklischen Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung beträgt zwischen 50 ppm und 300 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des Polymerisationsansatzes, bevorzugt zwischen 80 ppm und 250 ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 100 ppm und 200 ppm. Unter „restinitiatorfrei“ wird verstanden, dass sich die Menge der zur Siruppolymerisation eingesetzten Initiatoren unter 0,001 % befindet. Die Menge an carbocyclischer Verbindung beträgt bei Platten mit einer Dicke von 30 mm ca. 100 ppm, bei Platten mit einer Dicke von 100 mm 140 ppm und bei Platten von 200 mm 250 ppm.

Die Restinitiatorrestmenge wird mit < 5 ppm bestimmt. Der Begriff "restinitiatorfrei" bezieht sich auf die zur Polymerisation eingesetzten Initiatoren. Bei der Polymerisation entsteht in einer Nebenreaktion Methacrylsäure-methylesterperoxid (MMA-Peroxid). Dieses MMA-Peroxid ist ein Hochzerfaller (Halbwertzeit > 100° C) und stört die anschließende Polymerisation bei ca. 25° C bis 40° C nicht.

Beispiele

Herstellung eines restinitiatorfreien Sirups durch Zulaufpolymerisation

Pro Ansatz werden 760 l MMA benötigt. Zur Polymerisation werden 0,08 % eines Peroxidicarbonats, vorzugsweise Bis(4-tert-Butylcyclohexyl)-peroxidicarbonat, zugegeben. Nach guter Durchmischung wird die Hälfte der Lösung im Kochbehälter vorgelegt. Die zweite Hälfte verbleibt im Zulaufbehälter. Der Kochvorgang wird im Automatikbetrieb gestartet. Dabei wird die Lösung auf 73° C aufgeheizt. Nach Beendigung der Aufheizphase steigt die Temperatur auf 86° C. Bei dieser Temperatur beginnt automatisch der Zulauf der zweiten Hälfte Methylmethacrylat aus dem Zulaufbehälter zwischen 18 und 30 l/min. Die Temperatur soll dabei 93° C nicht überschreiten. Nach beendetem Zulauf wird in den Kühlbehälter abgelassen. Der Polymerisatanteil beträgt je nach Kühlbedingungen 10 – 30 %. Die Viskosität gemessen im 6 mm Ford-Becher beträgt 30 – 60 Sekunden. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt analog der DIN 53211.

Herstellung eines 100 mm Blocks

Nach bekanntem Verfahren wird zwischen zwei Glasscheiben, die mit einer Kunststoffschnur distanziert sind, die zu polymerisierende Lösung gegossen. Die Lösung besteht aus 60 – 90 % restinitiatorfreiem Sirup, 10 – 40 % MMA sowie den üblichen Zusätzen Initiator, Thermo- und UV-Stabilisator, γ-Terpinen

(140 ppm) sowie einem Trennmittel. Die Polymerisation erfolgt bei 27° C. Nach etwa 12 Tagen erfolgt die Endpolymerisation im Temperofen. Ohne Sirup, d. h. mit MMA allein beträgt die Polymerisationszeit im Wasserbad etwa 30 Tage. Die Zeit im Temperofen bleibt unverändert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffformkörpers mit einer Dicke von 30 – 200 mm durch thermische Polymerisation einer Mischung aus einem restinitiatorfreien Polymethyl(meth)acrylat-Sirup und einer Mischung, bestehend aus MMA und den üblichen Zusatzstoffen und einer olefinischen carbozyklischen Verbindung.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der restinitiatorfreie Polymethyl(meth)acrylat-Sirup folgende Eigenschaften aufweist:
 - Gehalt an eingesetzten Initiatorperoxiden: unter der Nachweisgrenze (< 5 ppm)
 - mittls. Molekulargewicht M_w 240.000-350.000
 - Zusammensetzung: 70 bis 90 Masse-% Methylmethacrylat, 10 bis 30 Masse-% PMMA
 - Viskosität: 30 – 60 Sekunden (Ford-Becher)

3. Verfahren zur Herstellung eines restinitiatorfreien Polymethyl(meth)-acrylat-Sirup,

dadurch gekennzeichnet,

dass man eine Mischung aus:

- 100 Teile MMA
- und
- 0,05 – 0,1 Teile Peroxidicarbonat

bis zum Umsatz von 10 – 30 % anpolymerisiert.

4. Platten aus PMMA, erhältlich nach einem Verfahren des Anspruchs 1.

5. Verwendung der Platten aus PMMA nach Anspruch 4 zur Herstellung von Aquarien.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die carbocyclische Verbindung in Mengen von 50 – 300 ppm, bezogen auf die Menge des Polymerisationseinsatzes, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als carbocyclische Verbindungen Terpene eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Terpen γ -Terpinen eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F20/14 C08F220/14 C08F265/06 C08F4/34 C08F2/38
B29D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F B29D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 152 506 A (NOVAK ERNEST R) 1 May 1979 (1979-05-01) claim 1 column 2, line 12 – line 43 -----	1-8
A	GB 870 191 A (DU PONT) 14 June 1961 (1961-06-14) page 1, line 29 – page 2, line 27 page 2, lines 76-81 page 2, lines 96-108 table 1 claims 1,8,10,13 -----	1,3
A	EP 0 734 828 A (ATOHAAS HOLDING CV) 2 October 1996 (1996-10-02) claim 1 page 3, line 50 – line 51 ----- -/-	1,6-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 January 2005

Date of mailing of the international search report

12/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010301

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 29 41 959 A (ROEHM GMBH) 30 April 1981 (1981-04-30) cited in the application claims 1-4,8 page 9, lines 3-10 page 10, lines 16-18 -----	3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0030, no. 79 (C-051), 6 July 1979 (1979-07-06) & JP 54 053184 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 26 April 1979 (1979-04-26) the whole document -----	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/010301

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4152506	A	01-05-1979	DE	2916963 A1		08-11-1979
			FR	2424296 A1		23-11-1979
			GB	2019856 A ,B		07-11-1979
			IT	1202913 B		15-02-1989
			JP	1051497 B		02-11-1989
			JP	54142270 A		06-11-1979
GB 870191	A	14-06-1961	BE	572359 A		
			CH	414151 A		31-05-1966
			DE	1083057 B		
			FR	1214272 A		07-04-1960
			NL	111822 C		
			NL	232891 A		
			US	3380980 A		30-04-1968
EP 0734828	A	02-10-1996	EP	0734828 A1		02-10-1996
			DE	69510531 D1		05-08-1999
			DE	69510531 T2		23-03-2000
			DE	734828 T1		13-08-1998
			ES	2134995 T3		16-10-1999
			US	5851606 A		22-12-1998
DE 2941959	A	30-04-1981	DE	2941959 A1		30-04-1981
JP 54053184	A	26-04-1979		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010301

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F20/14 C08F220/14 C08F265/06 C08F4/34 C08F2/38
B29D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F B29D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 152 506 A (NOVAK ERNEST R) 1. Mai 1979 (1979-05-01) Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 12 – Zeile 43	1-8
A	GB 870 191 A (DU PONT) 14. Juni 1961 (1961-06-14) Seite 1, Zeile 29 – Seite 2, Zeile 27 Seite 2, Zeilen 76-81 Seite 2, Zeilen 96-108 Tabelle 1 Ansprüche 1,8,10,13	1,3
A	EP 0 734 828 A (ATOHAAS HOLDING CV) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Anspruch 1 Seite 3, Zeile 50 – Zeile 51	1,6-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

5. Januar 2005

12/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Knutzen-Mies, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010301

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 29 41 959 A (ROEHM GMBH) 30. April 1981 (1981-04-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4,8 Seite 9, Zeilen 3-10 Seite 10, Zeilen 16-18 -----	3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0030, Nr. 79 (C-051), 6. Juli 1979 (1979-07-06) & JP 54 053184 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 26. April 1979 (1979-04-26) das ganze Dokument -----	3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4152506	A	01-05-1979	DE	2916963 A1	08-11-1979
			FR	2424296 A1	23-11-1979
			GB	2019856 A , B	07-11-1979
			IT	1202913 B	15-02-1989
			JP	1051497 B	02-11-1989
			JP	54142270 A	06-11-1979
GB 870191	A	14-06-1961	BE	572359 A	
			CH	414151 A	31-05-1966
			DE	1083057 B	
			FR	1214272 A	07-04-1960
			NL	111822 C	
			NL	232891 A	
			US	3380980 A	30-04-1968
EP 0734828	A	02-10-1996	EP	0734828 A1	02-10-1996
			DE	69510531 D1	05-08-1999
			DE	69510531 T2	23-03-2000
			DE	734828 T1	13-08-1998
			ES	2134995 T3	16-10-1999
			US	5851606 A	22-12-1998
DE 2941959	A	30-04-1981	DE	2941959 A1	30-04-1981
JP 54053184	A	26-04-1979	KEINE		